



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 154 705**  
**A2**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 84115374.5

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 25 D 21/12**

⑭ Anmeldetag: 13.12.84

⑯ Priorität: 03.02.84 DE 3404267

⑰ Anmelder: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT Berlin und Bergkamen,  
Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11,  
D-1000 Berlin 65 (DE)

⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.09.85  
Patentblatt 85/38

⑳ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB

㉑ Erfinder: Dahms, Wolfgang, Hermsdorferstrasse 53 A,  
D-1000 Berlin 26 (DE)

㉒ Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern.

㉓ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern durch Messung der maximalen Stromdichte und kontinuierliche automatische Zudosierung von Glanzzusätzen bei Feststellung von Sollwert-Abweichungen, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Stromdichte mittels cyclischer Voltammetrie gemessen und eventuelle Abweichungen vom Sollwert durch automatische Zudosierung mittels elektronischer Dosiereinrichtungen ausgeglichen werden.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Kupferüberzügen mit jeweils bestmöglichen physikalischen Eigenschaften unabhängig vom eingesetzten Anoden- oder Kathodenmaterial, vorzugsweise zur Verstärkung von Leiterbahnen auf gedruckten Schaltungen und zum Aufbau von Metallschichten auf Leitern oder Nichtleitern.

**EP 0 154 705 A2**

- 1 -

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1.

5 Galvanische Bäder unterliegen während ihres Betriebes naturgemäß einem ständigen Verbrauch an ihren Bestandteilen, welche zum Erhalt gleicher Abscheidungsbedingungen und damit zur Erzielung der gewünschten Qualität der abzuscheidenden Überzüge ständig zudosiert werden müssen. Dies erfordert eine vorherige Feststellung der jeweiligen Konzentration an den einzelnen Bestandteilen um Unter- oder auch Überdosierungen zu vermeiden. Während die Feststellung der Metallionenkonzentration durch analytische Methoden und Leitfähigkeitsmessungen bereits befriedigend gelöst ist, besteht ein Grundbedürfnis, auch den Gehalt an solchen Bestandteilen zu überwachen und zu ergänzen, die als Glanzbildner bzw. Inhibitoren eine außerordentlich wichtige Funktion erfüllen.  
10 Auch diese Substanzen unterliegen während des Stromdurchlaufs einem ständigen Verbrauch, dessen Überwachung mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist, da es sich überwiegend um Mischung mehrerer organischer Substanzen handelt, die in unterschiedlichen und zudem extrem niedrigen Konzentrationen vorliegen und je nach Konstitution verschiedenartig abgebaut bzw.  
15 zersetzt werden.

Es ist zwar bereits vorgeschlagen worden, den aktuellen Zustand mit analytischen Methoden zu ermitteln, wobei man sich der Auswertung von Tafel-Geraden oder der cyclischen Voltammetrie (Plating and Surface Finishing 65 (1978) 5/ 60f und 69 (1982) 3/62f bediente. Eine Anwendung dieser Methoden wird auch bereits in der DE-OS 27 57 458 beschrieben, wobei jedoch diskontinuierlich gearbeitet wird und außerdem zusätzlich zwei Referenzelektrolyte eingesetzt werden müssen.

35 Eine kontinuierliche Arbeitsweise ist mit den bekannten Methoden nicht möglich.

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 · Für Besucher: Berlin-Wedding, Müllerstraße 170-178 · Telegramme: Scheringchemie Berlin  
Vorstand: Dr. Herbert Asmis, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz Hahnse, Horst Kramp, Dr. Klaus Pohle, Dr. Horst Witzel · Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Hammann  
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen · Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 und AG Kamen HRB 0061 · Berliner Commerzbank AG, Berlin Kont.-Nr. 108700500, Bankleitzahl 100 400 00 · Berliner Hanzes- und Frankfurter Bank, Berlin, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 · Deutsche Bank Berlin AG, Kont.-Nr. 2415008, Bankleitzahl 100 700 00 · Postscheckamt Berlin West: Konto-Nr. 1175-101, Bankleitzahl 100 0010

-2-

5        - Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen mit bestmöglichen physikalischen Eigenschaften durch Einsatz eines Messverfahrens und kontinuierliche Zudosierung von verbrauchten Glanzzusätzen.

10      Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstand gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

15      Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht in überraschender Weise die galvanische Abscheidung von Kupferüberzügen mit bestmöglichen physikalischen Eigenschaften und elektrischen Kenn-  
20      daten unabhängig von Anoden- oder Kathoden-material. Von besonderem technischen Vorteil ist es hierbei, daß der laufende Wechsel der Kathodenart- und fläche ohne Einfluß auf die Qualität der Überzüge ist. Die Zudosierung der Glanzzusätze wird mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens außerdem in technisch eleganter Weise vollautomatisch gelöst.

25      Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt mittels der cyclischen Voltammetrie, bei der durch einen Funktionsgenerator das Potential zwischen einer Bezugselektrode, vorzugsweise Silber/Silberchlorid, und einer rotierenden Platin-Scheibenelektrode zwischen den Umkehrpunkten -0,2 V und +1,8 V mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/sec. cyclisch verändert wird.

30      Im sauren galvanischen Kupferbad tritt als Sollwert ein Peak im Anodenbereich bei etwa +0,3 V gegen Silber/Silberchlorid auf, dessen Höhe von einem elektrischen Steuergerät überprüft wird und das gegebenenfalls entsprechende Dosierimpulse auf  
35      eine Dosierpumpe mit den gewünschten Glanzbildnern überträgt. Während der Elektrolyse wird der Peak kleiner und wird durch Zudosierung der verbrauchten Glanzbildner wieder auf die

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 • Für Besucher Berlin-Westend, Mauerstraße 170-173 Telex 100 173 Scheringchemie Berlin  
Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz Härtnagel, Horst Krampe, Dr. Klaus Pöhlke, Dr. Horst Witzel. Vorsitzender des Aufsichtsrats Hans-Joachim Hartmann  
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen • Handelsregister AG Charlottenburg 93 HRB 283 und AG Berlin HRB 2056; Berliner Commerzbank AG, Berlin Kontoführ.  
108700500, Bankleitzahl 100 400 00; Berliner Handels- und Frankfurter Bank, Berlin Kontoführ. 70045224 Bankleitzahl 100 302 00; Deutsche Bank Berlin AG Kontoführ.  
245000, Bankleitzahl 100 700 00; Postscheckamt Berlin-West, Konto-Nr. 1175-01, Bankleitzahl 100 400 00

• Standhöhe gebracht.

Das elektronische Steuergerät, ein Komparator, vergleicht die vom Verstärker, einem Potentiostaten, am Maximum erzeugte Spannung im Zeitraum von etwa zwei Zyklen, vorzugsweise 1 Minute.

5 Falls dann innerhalb dieser zwei Zyklen nicht kurzfristig die gewünschte Spannung mit der gewünschten Polarität auftritt, wird erfindungsgemäß ein Dosierimpuls für die Dosierpumpe ausgelöst.

10 Zur Stabilisierung des Systems wird eine Wartezeit von etwa 2 Minuten eingehalten, bevor eine weitere Messung durch Vergleich und gegebenenfalls bei Abweichung vom Sollwert eine erneute Zudosierung von Glanzbildnern erfolgt.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine bestmögliche gleichmäßige Kupferabscheidung. Bei konventionellen Verfahren übliche Störungen, die beim Wechseln der Kathodenart, wie beim sogenannten Panel- oder Pattern Plating, oder nach Arbeitspausen oder Säubern der Anoden auftreten, werden vermieden. Aufgrund der Schnelligkeit der elektronischen Informationsweitergabe werden Änderungen in der Zusammensetzung des Bades sofort erfaßt und ausgeglichen. Der Anteil an unbrauchbaren Platten, die zum Beispiel bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen nach herkömmlichen Verfahren entsteht, wird hierdurch in großem Maße vermindert.

20  
25  
30 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich an sich bekannte VA-Detectoren und VA-Scanner sowie übliche Geräte für die Polarographie und die Voltammetrie in Kombination mit einem elektronischen Steuer- und Dosiergerät verwenden.

35 Als saure Kupferbäder können alle Elektrolyte bekannter Zusammensetzung eingesetzt werden, die im allgemeinen folgende Grundzusammensetzung besitzen:

-4-

	Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	50 - 250	g/Liter
	vorzugsweise	60 - 80	g/Liter
	Schwefelsäure	50 - 250	g/Liter
5	vorzugsweise	180 - 250	g/Liter
	Natriumchlorid	0,05 - 0,25	g/Liter
	vorzugsweise	0,06 - 0,10	g/Liter

10 Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Das Bad enthält außerdem übliche Glanzzusätze.

15 Die Arbeitsbedingungen des Kupferbades sind wie folgt:

pH-Wert:  $\leq 1$   
Temperatur:  $15-35^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $25^\circ\text{C}$   
20 Stromdichte:  $0,5$  bis  $8 \text{ A/dm}^2$ , vorzugsweise  $2$  bis  $4 \text{ A/dm}^2$

Die Elektrolytbewegung erfolgt durch Einblasen von Luft.

25 Folgende Parameter können vorzugsweise zur erfindungsgemäßen Steuerung verwendet werden:  
Erster Umkehrpunkt:  $-0,1\text{V}$  bis  $-0,4\text{ V}$   
Zweiter Umkehrpunkt:  $+1,6\text{ V}$  bis  $+2,0\text{ V}$   
Bezogen jeweils auf eine Silber/Silberchloridelektrode.

30 Geschwindigkeit der Potentialänderung:  $10$  bis  $1000 \text{ mV/s}$ , vorzugsweise  $100 \text{ mV/s}$ .

Maximum des Peaks:  $+ 0,335 \text{ V} \pm 0,07 \text{ V}$ .

35 Es wird einfacher Gleichstrom verwendet, ein Strom von  $4 \times 10^{-4} \text{ A}$  wird zu  $1 \text{ V}$  verstärkt und ausgewertet.

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 650311, D-1000 Berlin 65 · Für Besucher: Berlin-Wedding, Müllerstraße 170-173 · Telegrame: Scheringerme Berlin  
Vorstand: Dr. Herbert Asmis, Dr. Christian Brühn, Dr. Heinz Harnack, Horst Krampe, Dr. Klaus Pohle, Dr. Horst Witzen · Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Harnack  
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen · Handelsregister AG Charlottenburg 93 HFB 283 und AG Kamen HFB 0051 · Berliner Commerzbank AG, Berlin, Kontofk. 10870600, Bankleitzahl 100-100-00 · Berliner Handels- und Frankfurter Bank, Berlin, Konto-Nr. 70045324, Bankleitzahl 100-222-00 · Deutsche Bank Berlin AG, Kontofk. 2415008, Bankleitzahl 100-700-00 · Postscheckamt Berlin-West, Konto-Nr. 1175-101, Bankleitzahl 100-100-00

- 5 -

Die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode bestehen zweckmäßig-  
5 Bisherweise aus Platin oder einer Platinlegierung. Die Gegen-  
elektrode kann auch aus Kupfer oder einer Kupferlegierung be-  
stehen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode  
beträgt 500 bis 3000 U/Min, vorzugsweise 2500 U/min. Der  
Durchmesser des Platinkerns beträgt etwa 3 mm.

10 Die nachstehend beschriebenen Figuren und die Beispiele die-  
nen zur Erläuterung der Erfindung.

15 Ein Blockschaltbild des erfindungsgemäß zu verwendenden  
Komparators ist aus Figur 1 ersichtlich.

Hierin bedeuten: 1 Komparator  
15 2 Timer 1 (40-90 s)  
3 Timer 2 (30 s)  
4 Timer 3 (1,5 s)  
5 Timer 4 (2 min)  
20 6 Dosierpumpe A  
7 Dosierpumpe B  
8 Scanner S

25 So lange die Spannung  $/-U_{ein}/ > /U_{ref}/$  ist, entsteht mit jedem  
Durchlauf der Dreiecksspannung ein Impuls, der den Timer T 1  
zurücksetzt.

30 Wenn die Spannung  $/-U_{ein}/ < /U_{ref}/$  ist, entfallen diese Impulse.  
Der Timer T 1 läuft ab und startet die Timer T 2 und T 3 für  
die Dosierung mit den entsprechenden Dosierzeiten.

Der Komparator ist mit zwei verschiedenen Dosierzeiten aus-  
gerüstet, damit verschiedenartige Dosierpumpen A und B ange-  
schlossen werden können. Mittels des Schalters S wird die Do-  
35 sierzeit gewählt. Nach Ablauf der gewählten Dosierzeit wird  
der Timer T 4 gestartet. Dieser verhindert - zur Stabilisierung  
des Dosiersystems - weitere Dosierungen für die Zeit T 4, wie

- 6 -

dies aus Figur 2 ersichtlich ist.

Figur 2 zeigt eine Meßanordnung mit folgenden Bedeutungen:

5

- 1 Funktionsgenerator (VA Scanner 612)
- 2 Potentiostat (VA Detector 611)
- 3 Komparator
- 4 Dosierpumpe
- 10 5 Elektronische Zelle mit a) Arbeitselektrode  
b) Gegenelektrode  
c) Bezugselektrode

15 Figur 3 zeigt eine weitere Meßanordnung unter Verwendung des Komparators aus Figur 1, wobei ein Teil des Glanzzusatzes über einen Amperstundenzähler zudosiert wird.

Hierin bedeuten: 1 Funktionsgenerator  
20 2 Potentiostat  
3 Komparator  
4 Dosierpumpe I  
5 Dosierpumpe II  
6 Amperstundenzähler  
25 7 Elektronische Zelle  
mit a) Arbeitslektrode  
b) Gegenlektrode  
c) Bezugselektrode

30 Figur 4 zeigt das Blockschaltbild eines weiteren erfindungsgemäß zu verwendenden Komparators, hier ein Zweistufen-Komparator.

- Hierin bedeuten: 1 Komparatoren 7 Dosierpumpe B  
2 Timer 1 8 Schalter S  
3 Timer 2  
35 4 Timer 3  
5 Timer 4  
6 Dosierpumpe A

Es werden zwei Referenzspannungen vorgegeben, wobei  $/U_{ref\ 1}/ < /U_{ref\ 2}/$  ist. Wird  $/U_{ref\ 1}/$  unterschritten, so wird die Dosierpumpe 1 angesteuert. Wird dagegen  $/U_{ref\ 2}/$  überschritten, so wird die Dosierpumpe 2 angesteuert, so daß zwei Glanzbildner zudosiert werden können. Siehe hierzu auch die Figur 5.

Figur 5 zeigt eine Meßanordnung mit folgenden Bedeutungen:

Figur 6 zeigt schließlich die Meßzelle in Seitenansicht.

Hierin bedeuten: 1 Behälter mit Ablauf und Zuspeisung  
2 rotierende Scheibenelektrode  
3 Gegenelektrode (Platin)  
4 Bezugselektrode (Silber/Silberchlorid)

In einigen Fällen kann es sich als zweckmäßig erweisen, die erfundungsgemäße Messung in einem kontinuierlich verdünnten Zustand vorzunehmen, wobei bis zu einer Verdünnung von 1 + 9 mit Wasser, darüberhinaus bis zu Verdünnungen von 1 + 999 mit - zusatzfreiem Kupferelektrolyten, verdünnter Schwefelsäure oder wäßrigen Alkali- oder Erdalkalisalzlösungen verdünnt werden kann.

35

- 8 -

BEISPIEL 1

Einem Kupferbad der Zusammensetzung  
5      80 g/l Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )  
      180 g/l Schwefelsäure (konz.)  
      0,08 g/l Natriumchlorid  
wurden 10 ml/l eines üblichen Glanzbildners auf Basis von  
Disulfid / Polyglykol  
zugesetzt. Als Anoden wurden Kupferkugeln mit einem Durch-  
10     messer von 12 mm gewählt, die 0,04 % Phosphor enthalten und  
sich in Titankörben befanden.

Das Bad wurde jeweils 2 Ah/l betrieben und mit einer Dosierung  
von 3 kg des genannten Glanzbildners für 10000 Ah nach konven-  
15     tioneller Methode dosiert. Nach 10 Ah/l wurden die Anoden zum  
Reinigen aus dem Elektrolyten entnommen. Danach wurde in glei-  
cher Weise durchgearbeitet.

Als Parameter zur Beurteilung wurde das optische Aussehen, die  
Bruchelongation, die Gleichmäßigkeit der Abscheidung im Bohr-  
20     loch und die Grenzstromdichte gewählt.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt:

	Alter Ah/l	Aussehen	Bruchelongation %	Gleichm. im Bohrloch	Grenzstrom A/dm <sup>2</sup>
25	0	matt	5	schlecht	6,0
	2	gut	18	ausreichend	5,5
	4	matt	24	gut	4,5
	6	gut	20	gut	5,5
	8	gut	20	gut	6,0
	10	gut	22	gut	6,0
<b>Reinigung</b>					
35	12	matt	7	schlecht	6,0
	14	gut	17	ausreichend	5,5
	16	matt	25	gut	4,5
	18	gut	20	gut	5,5
	20	gut	21	gut	6,0

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher: Berlin-Wedding, VU, Leutraße 70-73. Telegrame: Scherrschne Berlin.  
Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Brühn, Dr. Heinz Härting, Horst Kraatz, Dr. Klaus Pöhl, Dr. Harald Witzel. Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Hammann  
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen. Handelsregister AG Charlottenburg 23 nFB 233 und 24 Kamen nFB 2001. Sparer: Commerzbank AG, Berlin-Nikolaiviertel  
192700620. Bankverzinsen: 120 400 00. Berliner Handels- und Frankfurter Bank, Berlin, Kontoführ. 70045224, Bankkonto 100 352 10. Deutsche Bank AG, Frankfurt  
24 35008, Bankverzinsen 100 750 00. Postscheckamt: Berlin-West, Konto-Nr. 11 75-101. Bankkonto: 100 700 1.

Der Versuch wurde mit dem erfundungsgemäßen Verfahren wiederholt. Die Höhe des Peaks wurde mit +350 mV festgelegt. Die Dosierung stellte sich jetzt automatisch ein und betrug schließlich 3,3 kg/10000 Ah. Nach der Reinigung wurden die spontanen Schwankungen im Elektrolyt ebenfalls ausgeglichen. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

	Alter Ah/l	Aussehen	Bruchelongation %	Gleichm. im Bohrloch	Grenzstrom A/dm <sup>2</sup>
10	0	matt	5	schlecht	6,0
	2	gut	18	ausreichend	5,5
	4	gut	22	gut	6,0
	6	gut	22	gut	6,0
	8	gut	22	gut	6,0
	10	gut	22	gut	6,0
Reinigung					
20	12	gut	17	ausreichend	5,5
	14	gut	22	gut	6,0
	16	gut	23	gut	6,0
	18	gut	22	gut	6,0
	20	gut	23	gut	6,0

Die Ergebnisse zeigen, daß durch das erfundungsgemäße Verfahren eine wesentlich gleichmäßige Produktionsqualität erzielt wird. Ein Ausschuß entfällt. Es wurde die Meßordnung gemäß Figur 2 gewählt.

30

35

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 650311, D-1000 Berlin 65 · Für Besucher: Berlin-Niedling, Müllerstraße 170-173 · Telegramme: Scheringchemie Berlin  
Vorstand: Dr. Herbert Asmis, Dr. Christian Brühl, Dr. Heinz Hannse, Horst Krampe, Dr. Klaus Ponie, Dr. Horst Witzel · Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Hamann  
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen · Handelsregister AG Charlottenburg 33 HRB 283 und AG Kamen HRB 206 · Berliner Commerzbank AG, Berlin Konto-Nr.  
108700600, Bankleitzahl 100 400 00 · Berliner Handels- und Frankfurter Bank, Berlin Konto-Nr. 70045224 Bankleitzahl 100 202 00 · Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr.  
2415008 Bankleitzahl 100 700 00 · Pcschreckbank Berlin West, Konto-Nr. 1175-01 Bankleitzahl 100 100 10

- 1C -

BEISPIEL 2

Einem Kupferbad der Zusammensetzung  
200 g/l Kupfersulfat ( $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ )  
60 g/l Schwefelsäure (konz.)  
5 0,1 g/l Natriumchlorid  
wurden  
0,5 ml/l eines üblichen Glanzbildners auf Basis von Disulfid/  
Polyglykol und 0,5 ml/l eines üblichen Glanzbildners auf Basis  
10 von Safraninfarbstoffen zugesetzt. Als Anoden werden übliche  
Knüppelanoden eingesetzt, die mit 0,04 % Phosphor legiert werden.

Zunächst wurde der Elektrolyt nach konventioneller Methode  
mit jeweils 0,5 kg/10 kAh der Glanzzusätze dosiert. Nach einer  
15 Standzeit von 56 Stunden wurde wieder angefahren. Beurteilt  
wurde das optische Aussehen, die Einebnung und die Grenzstrom-  
dichte.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

20	Alter Ah/l	Aussehen	Einebnung %	Grenzstromdichte A/dm
	0	gut	60	10
	2	gut	60	10
25	Standzeit 56 h			
		leicht ver- schleiert	40	6
	4	fast gut	50	8
	6	gut	60	10

30 Der Versuch wurde mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wieder-  
holt. Das Bad wurde kontinuierlich mit Wasser im Verhältnis  
1+9 verdünnt und nach der Meßanordnung gemäß Figur 5 dosiert.  
In Dosierpumpe I kam der erstgenannte, in Dosierpumpe II der  
35 zweitgenannte Glanzzusatz zur Anwendung. Die Höhe der ersten  
Referenzspannung wurde auf +1500 mV eingestellt, die zweite  
auf 1700 mV.

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher Berlin-Wedding 14, erreichbar 170-173, Telegramme Scheringerme Berlin  
Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinzmann, Horst Kramp, Dr. Klaus Pöhl, Dr. Horst Weise, Vorsitzender des Aufsichtsrats, Hans-Jürgen Matern  
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen, Handelsregister AG Charlottenburg 33 nR 283 und AG Kamen nR 200, bei der Commerzbank AG Berlin Komodiv  
108708000, Bankleitzahl 100 400 00, Berliner Handels- und Privatkunden Bank, Berlin-Kreuzberg, 10045224, Bankleitzahl 100 200 10, Deutsche Bank Berlin AG, Komodiv  
2415000, Bankleitzahl 100 700 00, Postscheckamt Berlin-West, Kontonr. Nr. 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10

• Die Dosierung stellte sich zu Anfang auf etwa 0,5 kg/10 kAh ein. Nach einer Standzeit von 56 Stunden signalisierte die erfundungsgemäße voltametrische Überwachungsmethode einen Mangel an den beiden Glanzbildnern. Es wurden etwa 0,2 ml/l des zweiten Glanzbildners und 0,1 ml/l des ersten Glanzbildners automatisch dosiert. Erst dann pendelte sich die Dosierung auf etwa 0,5 kg/ 10 kAh ein. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

10	Alter Ah/1	Aussehen	Einebnung %	Grenzstromdichte A/dm <sup>2</sup>
0	gut	60	10	
2	gut	60	10	
15	Standzeit 56 h			
	gut	60	10	
	4	gut	60	10
	6	gut	60	10

20 Eine Verbesserung im Aussehen, in der Einebnung und in der Höhe der Grenzstromdichte wird durch das erfundungsgemäße Verfahren veranlaßt.

22

30

35

- 12 -

BEISPIEL 3

Der im Beispiel 2 beschriebene Versuch wurde gemäß Figur 3 durchgeführt. Hierbei wurde der zweite Glanzzusatz 5 durch einen Amperestundenzähler über die Dosierpumpe I zu 0,5 kg/10 kAh dosiert. Über die Dosierpumpe II wurde der erste Glanzzusatz nach der erfindungsgemäßen voltametrischen Überwachungsmethode dosiert. Die Referenzspannung betrug hierbei + 1500 mV. Das Ergebnis ist in folgender Tabelle aufgeführt:

10

Alter Ah/l	Aussehen	Einebnung %	Grenzstromdichte A/dm <sup>2</sup>
0	gut	60	10
15	gut	60	10
Standzeit: 56 h			
	fast gut	50	8
4	gut	60	10
6	gut	60	10

20

Man erhält schon mit dieser vereinfachten Anordnung eine merkliche Verbesserung gegenüber dem ersten Ergebnis im Beispiel 2.

25

30

35

0154705  
**SCHERING**  
P. 2594.00  
3. 2. 84

P A T E N T A N S P R Ü C H E

5        1. Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen  
Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern  
durch Messung der maximalen Stromdichte und kontinuierliche  
automatische Zudosierung von Glanzzusätzen bei Feststellung  
von Sollwert-Abweichungen, dadurch gekennzeichnet,  
daß die maximale Stromdichte mittels  
cyclischer Voltammetrie gemessen und eventuelle Abweichun-  
gen vom Sollwert durch automatische Zudosierung mittels  
elektronischer Dosiereinrichtungen ausgeglichen werden.

10      2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
zur Messung ein Funktionsgenerator verwendet wird, der das  
Potential zwischen einer Bezugselektrode, vorzugsweise  
Silber/Silberchlorid, und einer rotierenden Platin-Schei-  
benelektrode zwischen den Umkehrpunkten -0,2V und +1,8 V  
mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/sec. cyclisch verän-  
dert.

15      3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Sollwert +0,3 V gegen Silber/Silberchlorid beträgt.

20      4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Sollwert von einem elektronischen Steuergerät über-  
prüft wird, das bei festgestellten Abweichungen Dosier-  
impulse auf eine Dosierpumpe überträgt und diese in Tätig-  
keit setzt.

25      5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
das elektronische Steuergerät einen Komparator darstellt,  
der die von einem Potentiostaten am Maximum erzeugte Span-  
nung im Zeitraum von etwa zwei Zyklen, vorzugsweise 1 Mi-  
nute, miteinander vergleicht.

0154705  
**SCHERING**

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach erfolgter Zudosierung eine Wartezeit von etwa 2 Minuten zur Stabilisierung des Systems eingehalten wird, bevor eine weitere Messung erfolgt.

5

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß saure Kupferüberzüge vom pH-Wert  $\leq 1$  eingesetzt werden.

10

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Glanzzusätze übliche Glanzbildner verwendet werden.

15

9. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von Kupferüberzügen mit jeweils bestmöglichen physikalischen Eigenschaften unabhängig vom eingesetzten Anoden- oder Kathodenmaterial, vorzugsweise zur Verstärkung von Leiterbahnen auf gedruckten Schaltungen und zum Aufbau von Metallschichten auf Leitern oder Nichtleitern.

20

25

30

35

1/6

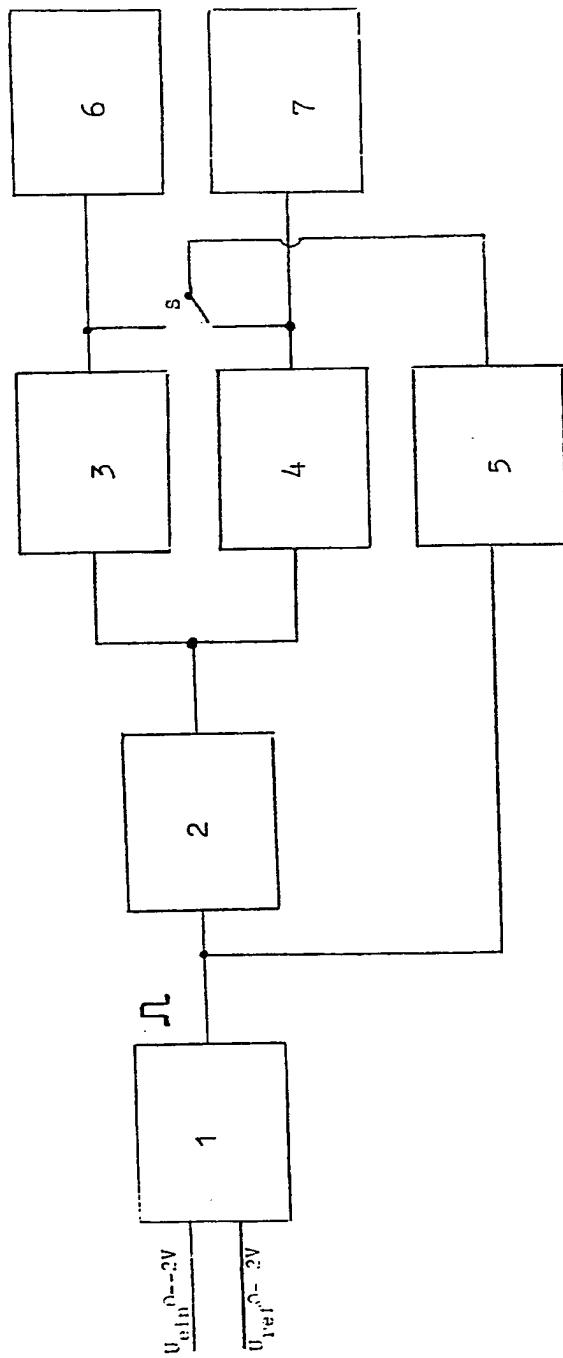
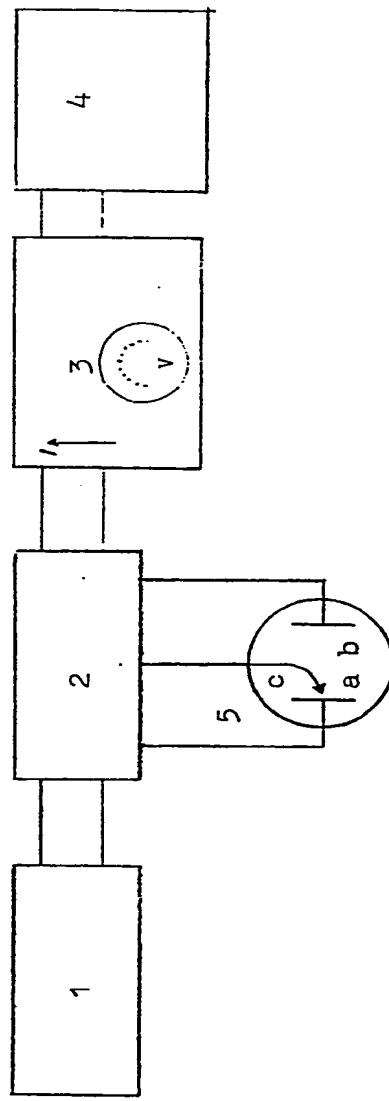


Figure 1

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 • Für Besucher: Berlin-Wedding, Müllerstraße 70-73 • Telegramme: Scheringanonyme Berlin  
Vorstand: Dr. Herbert Arns, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz Hannes, Horst Krampe, Dr. Klaus Pöhl, Dr. Norbert Witze • Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Humann  
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bernkasten • Handelsregister AG Charlottenburg 33 HFB 382 und AG Kamen HFB 1261 • Berliner Commerzbank AG, Berlin-Nordhafen  
102700660 Bankierzahl: 100 460 180 • Berliner Bundes- und Frankfurter Bank, Berlin, Kontof. Nr. 70045224 Bankierzahl: 10262113 • Deutsche Bank, Berlin AG, Kontof. Nr.  
2415008 Bankierzahl: 100 720 92 • Postamt: Berlin-West, Kontof. Nr. 1175-101 Bankierzahl: 100 100 10

2/6



FIGUR 2

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 85 03 11, D-1000 Berlin 65 • Für Besucher: Bern-Mitte, Müllerstraße 170-172 • Telegrame: Scheringzweig  
Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz Hänse, Horst Kramp, Dr. Klaus Pöhl, Dr. Horst Wölz • Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Joachim Helm •  
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen • Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HFB 283 und AG Kamen HFB 3061 • Berliner Commercialbank: 413 • Berlin-Lichtenberg:  
108 700 600, Bankleitzahl: 100 490 000 • Berliner Handels- und Frankfurter Bank Berlin, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl: 100 392 00 • Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr.  
2 157 08, Bankleitzahl: 100 700 00 • Postcheckkonto Berlin-West, Konto-Nr. 11 75 101, Bankleitzahl: 100 000 10

0154705  
SCHERING

Schering Aktiengesellschaft  
Gewerblicher Rechtsschutz

3/6

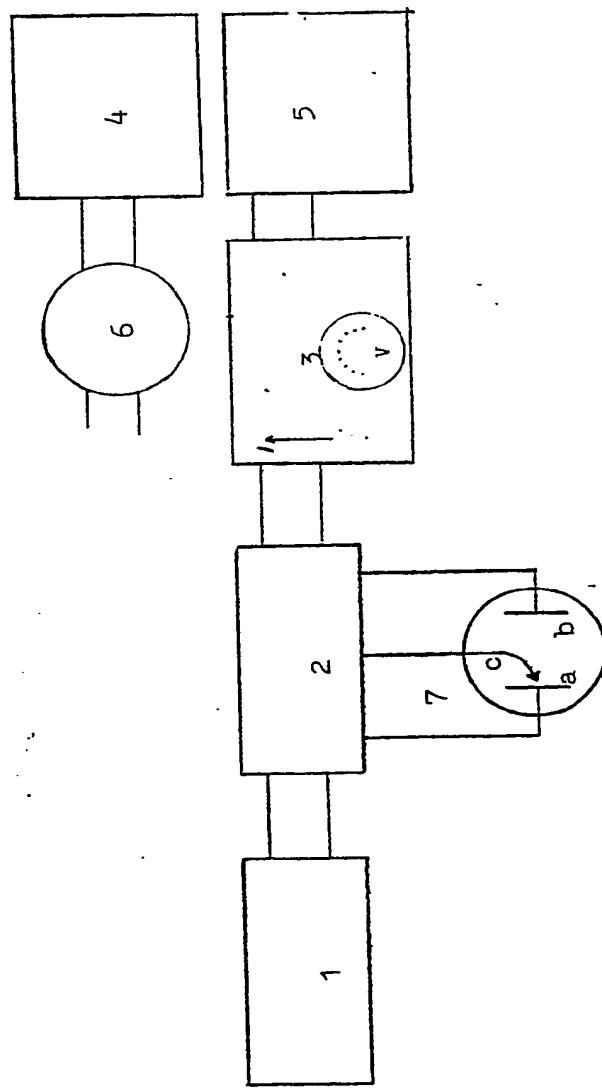
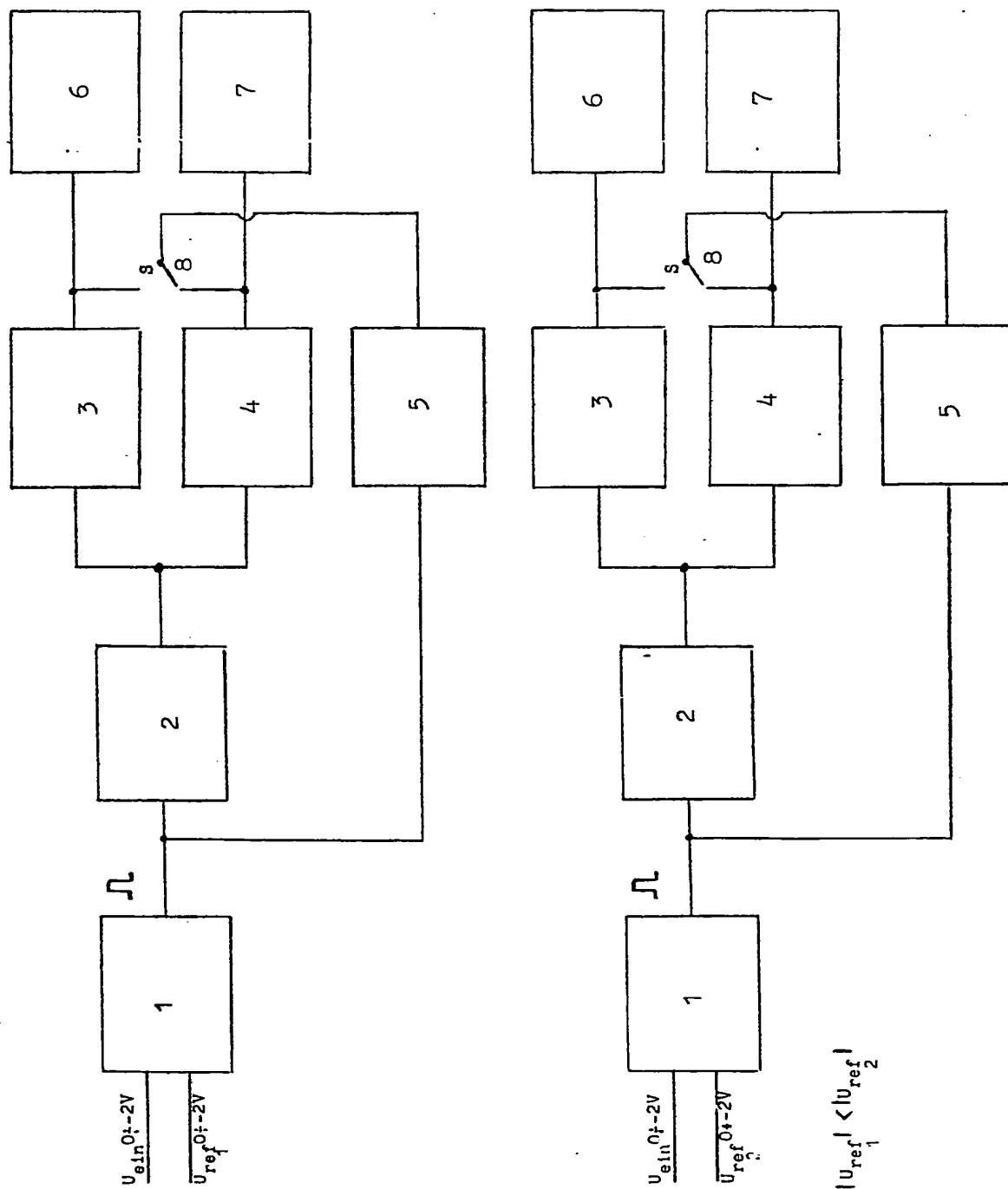


Figure 3

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 · Für Besucher: Berlin-Westend, Mülverstrasse 170-172 · Telegramme: Scheringsele Berlin 7  
Vorstand: Dr. Herbert Asmuss, Dr. Christian Bräuer, Dr. Heinz Hanisch, Horst Kramp, Dr. Klaus Pötsch, Dr. Horst Witzel · Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Kühnert  
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen · Handelsregister AG Charlottenburg 93 HRB 263 und AG Kamen HRB 2061 · Berliner Commerzbank AG, Berlin · Kontonr.  
100700600 · Bank Leipziger Str. 100 400 00 · Berliner Handels- und Frankfurter Bank Berlin, Konto-Nr. 70045224 · Bank Witten, 100 302 30 · Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr.  
2273009 · Bank Sizilien 100 700 30 · Postsparkasse Berlin-West, Konto-Nr. 1175-10; Bank Berlin, 100 100 70

4/6



FIGUR 4

Schering Aktiengesellschaft  
Gewerblicher Rechtsschutz

0154705  
**SCHERING**

5/6

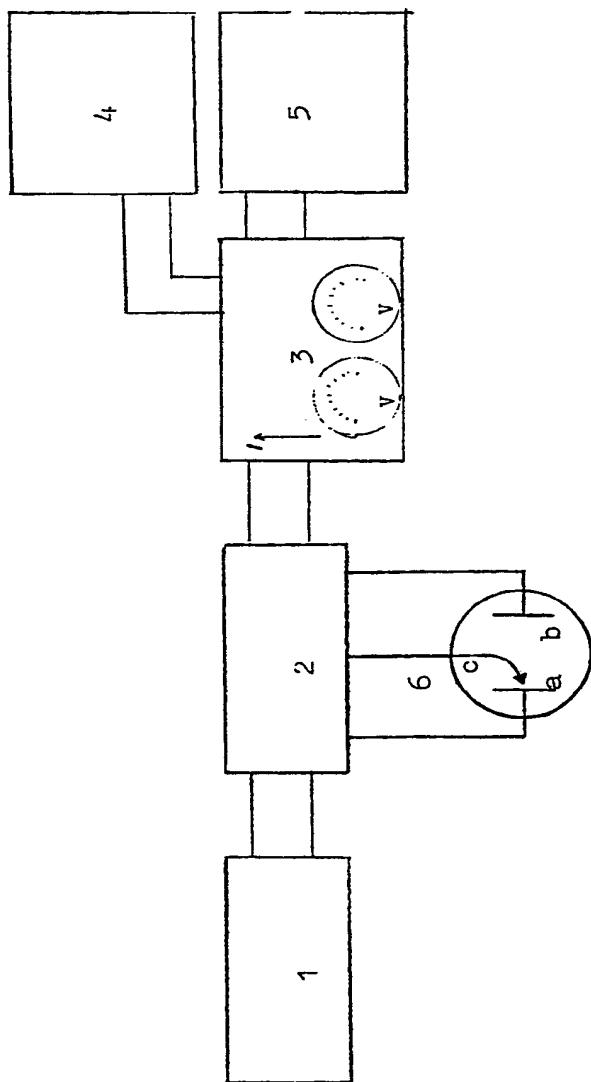
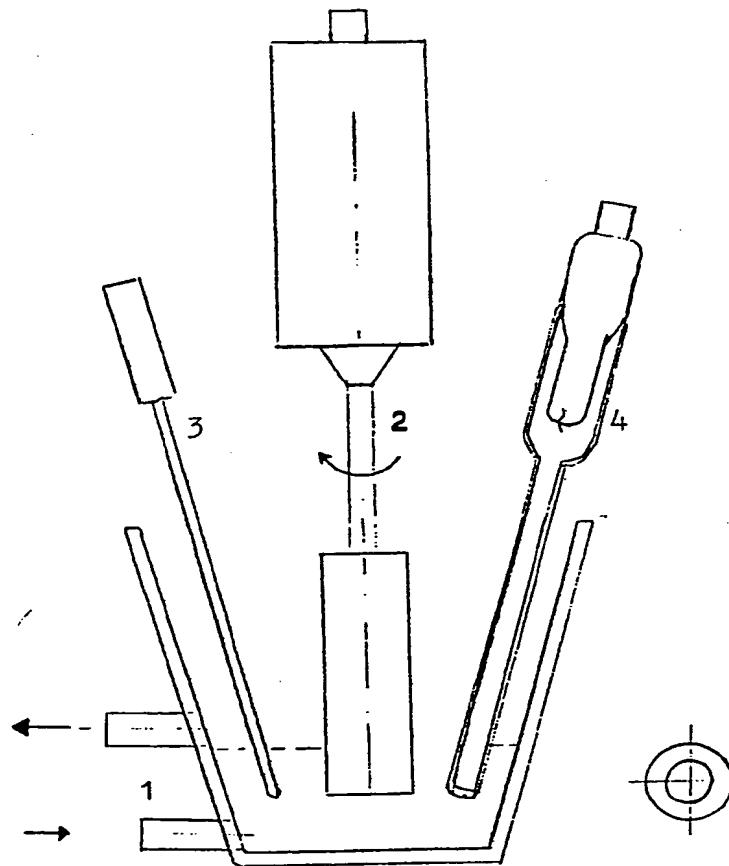


FIGURE 5

**Postanschrift:** Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 · Für Besucher: Berlin-Westend, Mauerstraße 17C-17E, Telefonnummern: Berlin-Vorstand: Dr. Herbert Asmis, Dr. Christian Braun, Dr. Heinz Härnse, Horst Kramp, Dr. Klaus Pöhl, Dr. Horst Witzel; Vorstand des Aufsichtsrates: Michael Jürgen Hartmann; Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen; Handelsregister: AG Charlottenburg 33 HRB 283 und AG Kamen HRB 616; Berliner Notarztsamt: AG Berlin-Nordwest; Bankleitzahl: 100-400-00; Berliner Handels- und Frankfurter Bank, Berlin-Kontof. Nr. 70043224; Bankleitzahl: 101-200-00; Deutsche Bank, Berlin AG, Konto-Nr. 104711-600; Bankleitzahl: 100-750-00; Postscheckamt: Berlin-West, Konto-Nr. 11-75-101; Bankleitzahl: 100-00-10

6/6



F i g u r 6





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**O 154 705**  
**A3**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 84115374.5

⑮ Int. Cl.4: **C 25 D 21/12**

⑰ Anmeldetag: 13.12.84

⑩ Priorität: 03.02.84 DE 3404267

⑯ Anmelder: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT Berlin und Bergkamen,  
Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11,  
D-1000 Berlin 65 (DE)

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.09.85  
Patentblatt 85/38

⑭ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB

⑯ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 12.11.86 Patentblatt 86/46

⑯ Erfinder: Dahms, Wolfgang, Hermsdorferstrasse 53 A,  
D-1000 Berlin 26 (DE)

⑮ **Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern.**

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern durch Messung der maximalen Stromdichte und kontinuierliche automatische Zudosierung von Glanzzusätzen bei Feststellung von Sollwert-Abweichungen, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Stromdichte mittels cyclischer Voltammetrie gemessen und eventuelle Abweichungen vom Sollwert durch automatische Zudosierung mittels elektronischer Dosiereinrichtungen ausgeglichen werden.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Kupferüberzügen mit jeweils bestmöglichen physikalischen Eigenschaften unabhängig vom eingesetzten Anoden- oder Kathodenmaterial, vorzugsweise zur Verstärkung von Leiterbahnen auf gedruckten Schaltungen und zum Aufbau von Metallschichten auf Leitern oder Nichtleitern.

**EP 0 154 705 A3**



# Europäisches Patentamt

## **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

**Nummer der Anmeldung**

EP 84 11 5374

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X, D	PLATING AND SURFACE FINISHING, März 1982, Seiten 62-66; R. HAAK et al.: "Cyclic voltammetric stripping analysis of acid copper sulfate plating baths"	1, 5, 7, 8, 9	C 25 D 21/12
X, D	--- DE-A-2 757 458 (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP.) * Seite 7, Zeilen 21-31 *	1, 5, 7, 8, 9	
A	--- DE-A-1 933 262 (FERNSTEUERGERÄTE ZACHARIÄ OELSCH MEIER) -----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)
			C 25 D G 01 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 12-08-1986	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			